



**Universidad**  
Zaragoza

## Trabajo Fin de Máster

Ensayo de membranas polímero-cerámicas para la  
reacción de síntesis de metanol.

Autor/es

**Sergio Lafuente Avellanas**

Director/es

**Jaime Soler Herrero**

Facultad de Ciencias / Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio  
Ambiente

Curso 2020-2021



## AGRADECIMIENTOS

A Miguel Menéndez Sastre, por su experiencia, su consejo y preocupación en el trayecto de este proyecto.

A Jaime Soler Herrero, por brindarme la oportunidad de comenzar este proyecto y la paciencia de saber orientarme y corregirme.

A Javier Lasobras Laguna, por ser un gran apoyo en todo momento, enseñarme cómo funciona todo desde el primer día, y su gran paciencia.

A Patricia Ugarte Elhombre, por su consejo, su ayuda y aportar un inmejorable entorno de trabajo.



## ÍNDICE

<b>RESUMEN</b>	<b><i>i</i></b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
A) ECONOMÍA DEL METANOL	2
<b>OBJETIVOS</b>	<b>4</b>
<b>CAPÍTULO I: MARCO TEÓRICO</b>	<b>5</b>
1.1. Reacción principal y reacciones competitivas	5
1.2. Reactores de membrana	6
1.3. Modelos de flujo en membranas	8
<b>CAPÍTULO II: METODOLOGÍA</b>	<b>10</b>
2.1. Elección de la composición de la membrana	10
2.2. Síntesis y deposición de la membrana sobre el soporte	10
2.3. Medida de permeación de la membrana	11
2.4. Caracterización de la membrana	13
2.5. Cálculos	15
<b>CAPÍTULO III: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	<b>16</b>
<b>CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES</b>	<b>22</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>23</b>
<b>ANEXO A: ESQUEMA DEL MONTAJE</b>	<b>25</b>
<b>ANEXO B: TABLAS DE DATOS Y GRÁFICAS</b>	<b>26</b>



## RESUMEN

La necesidad de producción de energía es un hecho en nuestros días. Los combustibles fósiles son la principal fuente de energía disponible en la actualidad, pero su aprovechamiento conlleva consecuencias negativas para el medio ambiente, además de que su accesibilidad no siempre es fácil. Por ello, se buscan otras alternativas que sean más respetuosas con el medio a la par que eficaz y de fácil accesibilidad. La que se trata en esta memoria es la síntesis de metanol a partir de dióxido de carbono e hidrógeno. El objetivo principal de este proyecto es la eliminación del agua que se encuentra en el medio para desplazar el equilibrio de la reacción principal hacia la formación de agua y metanol a partir de membranas. Se han sintetizado cuatro membranas de silicona con una concentración variable de Zeolita-A y se han depositado en la parte interna de un soporte cerámico en forma de tubo. Tras sintetizarlas, depositarlas y caracterizarlas previamente, se procede a hacer ensayos en un reactor de membrana, alimentando un caudal de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  a un lado de la membrana y Argón al otro lado, como gas de arrastre. Se mide tras 9 horas de experimento el agua que ha permeado a través de la membrana y la selectividad a la permeación de agua respecto a las demás especies. Tras estos experimentos se llegó a la conclusión de que la presencia de zeolita-A favorece la permeación del agua, y además se han optimizado algunas variables importantes en el proceso, como por ejemplo la temperatura (cuanto mayor sea esta, mayor permeación), la presión (mayor presión, mayor permeación), el caudal de gas de arrastre (se comprobó que no afecta a la separación del agua) y la presencia de metanol en el medio (no afecta al comportamiento de las demás especies y tiene una permeación similar a la del agua).





## INTRODUCCIÓN

El aumento de la demanda energética por parte del ser humano es un problema de máxima actualidad en nuestros días. A lo largo de la historia se han buscado distintas vías que permitan obtener energía de forma fácil y eficaz. En la actualidad, la sociedad obtiene mayoritariamente la energía a partir de combustibles fósiles, los cuales provocan un gran impacto al medio ambiente, como por ejemplo la emisión de gases de efecto invernadero.

Ante el aumento de la población mundial en las últimas décadas, el consumo de energía también aumenta proporcionalmente, causando una mayor extracción de las fuentes de energía disponibles en la naturaleza. Las reservas de combustibles fósiles que se tienen hoy en día son aun considerables, pero por distintas causas (localización de las reservas, cuestiones político-económicas) no son de fácil accesibilidad, por lo que se necesitan otras alternativas más viables. Una opción cada vez más recurrente a la hora de encontrar nuevas alternativas son las energías renovables (como la solar o la eólica), ya que son más respetuosas con el medio ambiente, pero también presentan algunos inconvenientes como su menor poder de generación de energía, su falta de continuidad a la hora de generarla, y dificultades a la hora de almacenarla.<sup>1</sup>

Tras conocer el amplio espectro de ventajas e inconvenientes que las energías renovables presentan, se han ido descubriendo nuevas alternativas respetuosas con el medio ambiente, entre ellas la industria del metanol. En 2005, el Profesor George A. Olah introdujo el concepto de 'economía del metanol' como una factible alternativa ante la creciente demanda de energía que está ocurriendo en el mundo en nuestros días. Esta propuesta defiende que el metanol puede servir de reserva energética y un potencial sustituto de los combustibles fósiles en el futuro.<sup>2</sup> Por ello, el objetivo de este trabajo es la síntesis y caracterización de membranas que puedan facilitar la obtención de metanol y mejorar el rendimiento de la reacción.

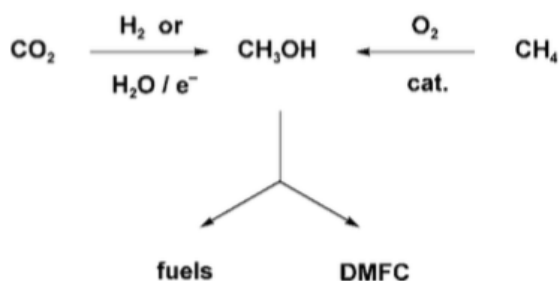
## A) ECONOMÍA DEL METANOL

El metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) es una sustancia altamente tóxica y con la estructura más simple de todos los alcoholes, con usos muy variados<sup>3</sup>:

- Creación de pinturas y barnices
- Uso como disolvente
- Aditivo de la gasolina
- Anticongelante
- Fabricación de plásticos
- Fabricación de productos de limpieza del hogar

Por todas estas aplicaciones, el metanol es un compuesto importante en la industria química, y su aplicación como vector de energía, lo convierte en el punto de mira de la investigación química en la actualidad.

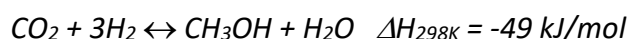
Actualmente, el metanol se obtiene a partir del gas de síntesis proveniente de los combustibles fósiles, pero también puede ser sintetizado a partir de la conversión oxidativa del metano (gas natural) o la conversión reductiva del dióxido de carbono (proveniente de las emisiones de las industrias o directamente de la atmósfera) con hidrógeno. Esto abre un nuevo camino lleno de posibilidades como una forma alternativa de fuente de energía.



**Figura 1:** Producción de metanol a partir de dióxido de carbono o gas natural (metano), y su uso como combustible. DMFC: direct methanol fuel cell.

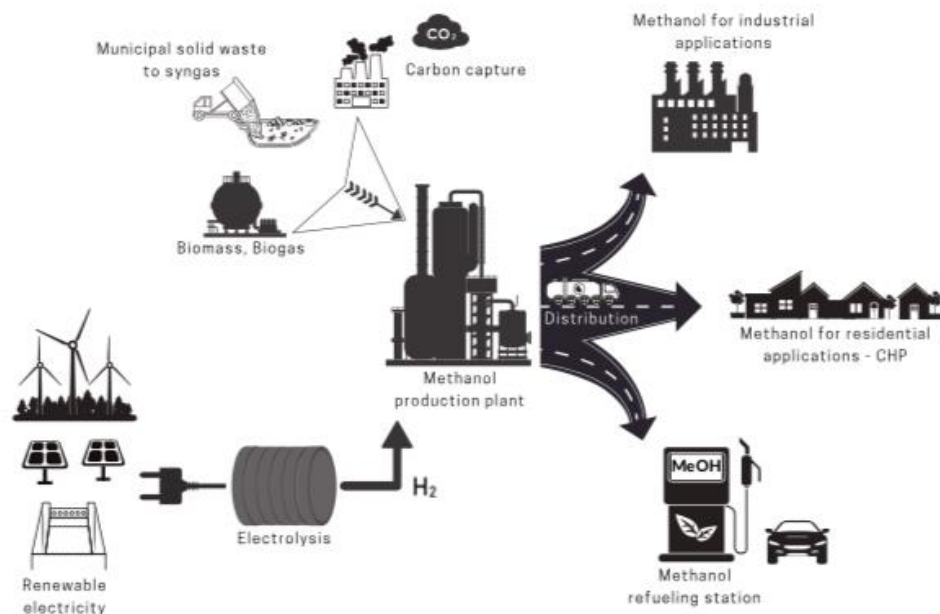
El metanol es un excelente combustible por sí solo o mezclado con gasolina. También puede ser utilizado en pilas de combustible del tipo DMFC (Direct Methanol Fuel Cell), que constan de una celda electroquímica en la que se oxida metanol con aire para formar dióxido de carbono y agua, y producir electricidad.<sup>4</sup>

Como ya se ha comentado, tradicionalmente el metanol se sintetiza a partir del gas de síntesis proveniente de los combustibles fósiles (que contiene principalmente CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, algo de metano, gases inertes y trazas de compuestos de azufre) por medio del reformado del gas natural o la gasificación del carbón. Las condiciones necesarias para que las reacciones se den lugar son estrictas, necesitando una alta presión (50-100 bar) y una temperatura entre 200°C y 300°C, utilizando catalizadores basados en cobre.<sup>5</sup> Las reacciones son las siguientes:



Al contrario que la forma tradicional, las nuevas técnicas de síntesis de metanol ofrecen una emisión neta de dióxido de carbono de cero, utilizando fuentes de alimentación más sostenibles que provengan de la atmósfera o del biogás. A la par que todas estas ventajas, el metanol como vector energético también presenta inconvenientes, como el alto coste eléctrico que supone sintetizar las materias primas como el hidrógeno. Por esta razón, este compuesto no se había utilizado con tales fines hasta día de hoy. Se necesita un decrecimiento en el coste del proceso para que pueda ser competitivo frente a la predominancia de los combustibles fósiles.<sup>6</sup>

Todo el metanol generado en estos procesos de generación de energía puede tener varias aplicaciones. Una de ellas puede ser su uso como materia prima para sintetizar otros compuestos como el etileno, uno de los productos más demandados en la industria química.<sup>7</sup> Otro posible uso en el futuro sería como combustible para automóviles. Toda esta propuesta de futuro se ve esquematizada en la figura 2.<sup>5</sup>



**Figura 2:** Esquema simplificado de la economía del metanol

El potencial que tiene el metanol como vector energético es muy atractivo, y por ello en este proyecto se ha decidido optimizar el proceso de síntesis de este, buscando el desarrollo de una membrana que se pueda usar en un reactor de membrana con objeto de aumentar la eficiencia y selectividad del proceso, lo cual se detallará en los siguientes apartados.

## OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es la mejora del proceso de síntesis de metanol mediante el uso de membranas selectivas al agua basadas en silicona y Zeolita-A. Para dar cumplimiento al objetivo principal, se proponen los siguientes objetivos específicos:

- Selección de la composición de las membranas
- Síntesis de las membranas
- Caracterización de las membranas en experimentos de 9 horas en reactor, haciendo pasar un flujo de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, con Ar como gas de barrido.

## CAPÍTULO I: MARCO TEÓRICO

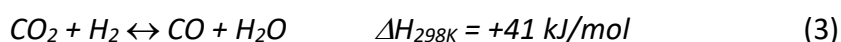
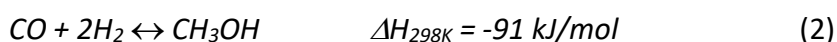
### 1.1. Reacción principal y reacciones competitivas

La reacción principal en este proyecto es una de las que se han comentado en el apartado anterior:



Hay una relación 3:1 con respecto al hidrógeno y al dióxido de carbono, que se debe de tener en cuenta a la hora de alimentar los gases en el reactor. Los productos de esta reacción son metanol y agua<sup>8</sup>. Con objeto de desplazar lo máximo posible el equilibrio hacia la derecha y mejorar el rendimiento de la reacción, se optó como estrategia seguir el principio de Le Châtelier, eliminando uno de los productos del medio de reacción, en este caso el agua. Esta idea establece las bases de este proyecto, ya que se han creado membranas en las que solo sea permeable este producto, con su consiguiente síntesis y caracterización.

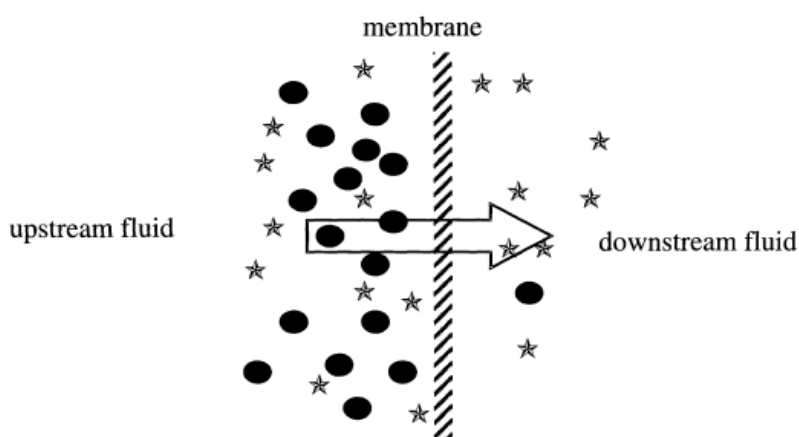
Además de esta reacción, ocurren otras dos competitivas, que obstaculizan el objetivo principal de este trabajo, que son las siguientes:



Como se puede observar, en la reacción (3) también se obtiene agua como subproducto, por lo que la eliminación de agua con ayuda de membranas también favorecerá el desplazamiento del equilibrio hacia la derecha, afectando al rendimiento del proceso, ya que no es una reacción deseada.<sup>8</sup> Por tanto, se deberán tener en cuenta otras variables que puedan favorecer únicamente la reacción principal.

## 1.2. Reactores de membrana

Una membrana es un material permeable o semi-permeable para ciertas sustancias, normalmente en forma de película y hecho de variados materiales, ya sean sólidos inorgánicos o polímeros orgánicos.<sup>9</sup> El papel principal de estas es el control de intercambio de sustancias entre dos fases fluidas. Para ello, la membrana tiene que actuar como una barrera, capaz de dejar pasar sustancias específicas. Las especies que pasan a través de la membrana conforman el permeado, y el conjunto de especies que no pueden atravesarla se denomina retenido. En la figura 3 se muestra un esquema del funcionamiento de una membrana.



**Figura 3:** Esquema del funcionamiento de una membrana.

Los procesos de transporte que se producen a través de la membrana son el resultado de una fuerza impulsora, como puede ser un gradiente de concentración, de temperatura, presión, potencial eléctrico, entre otros. La habilidad de una membrana para separar especies se mide con dos parámetros: permeación (flujo molar o volumétrico por unidad de área de membrana y unidad de diferencia de presión) y selectividad (que se expresa en este trabajo como factor de separación).

Las membranas se pueden clasificar según el tipo de material por el que estén hechas. En este proyecto se ha hecho uso de membranas de silicona junto con un porcentaje variable de zeolita-A.

El concepto de reactor de membrana fue introducido en los años 50, si bien en los últimos 30 años se han hecho los mayores avances, ya que se empezaron a crear nuevos materiales inorgánicos y membranas de alta temperatura que permitieron avanzar en el campo de los reactores de membrana.<sup>10</sup> Este tipo de reactores se caracterizan por la sucesión de dos fenómenos a la vez: la creación de los productos deseados al comenzar la reacción, y la separación de la/s especie/s que nos interesen a partir del paso a través de la membrana. Este último fenómeno nos garantiza que el equilibrio en el que se basa la reacción principal se vea altamente desplazada hacia la derecha, ya que se ha eliminado uno de los productos (el agua), y por tanto se aumente considerablemente la conversión del dióxido de carbono.

Otro beneficio del uso de reactores de membrana está relacionado con la seguridad. Para reacciones que expulsen de forma muy rápida una gran cantidad de energía (como, por ejemplo, una combustión), se puede controlar de forma cuidada la alimentación de reactivos, para que no se produzca una cantidad de energía tan brusca. Por ello, tienen una gran popularidad en el campo de la biotecnología, donde enzimas actúan como catalizadores en gran variedad de reacciones como la hidrólisis de proteínas.<sup>11</sup>

A la hora de hablar de reactores de membrana, una parte muy importante es el uso de catalizadores. En algunas reacciones, la energía de activación puede ser muy alta y se necesitan estos compuestos para facilitar el proceso. En este caso, el dióxido de carbono es un compuesto muy estable y por tanto difícil de activar para que se produzca la reacción. Por ello, es necesaria la adición de catalizadores. Un ejemplo de catalizadores muy utilizados en esta reacción son los basados en cobre.<sup>12</sup>

### 1.3. Modelos de flujo en membranas

Las membranas que se han sintetizado deben cumplir ciertas características para que su efectividad sea alta. Se recuerda que estas tienen que ser selectivas solamente al agua, con el objetivo de desplazar la reacción lo máximo posible hacia la derecha. Para ello, se debe cumplir que la membrana no posea defectos, sea estable a altas temperaturas, y su estructura sea resistente.

Para poder entender el mecanismo de funcionamiento de las membranas y los fenómenos que ocurren en ellas, existen varios modelos que explican el movimiento del flujo. Es necesario distinguir inicialmente entre membranas porosas y membranas densas. Según sea de un tipo u otro, el modelo será diferente.

Podemos clasificar el transporte en sólidos en dos tipos de difusión: la difusión que no depende primariamente en la estructura de la membrana (como por ejemplo las membranas densas de polímero), y la difusión por poros (por ejemplo, las membranas de zeolita), donde la estructura y los canales que presenta la membrana son importantes. En el caso de las membranas densas, generalmente se acepta el mecanismo de solución-difusión como modelo de transporte de masa. La permeación en este tipo de membranas se fundamenta en cinco procesos principales:<sup>13</sup>

- 1) Las moléculas de soluto tienen que ser transportadas primero a través de la película de gas que se forma encima de la superficie de la membrana que entra en contacto con la alimentación.
- 2) La disolución de las moléculas de soluto en la superficie de la membrana.
- 3) La difusión de las moléculas disueltas a través de la membrana.
- 4) La desorción de las moléculas una vez que hayan atravesado la membrana (lado del permeado).
- 5) La difusión a lo largo de la capa límite formada en el permeado.



La permeabilidad de una membrana densa, si se sigue con el mecanismo de solución-difusión, cumple la siguiente fórmula:

$$F = D * S$$

$$\begin{aligned} F \left( \frac{\text{mol} * \text{m}}{\text{m}^2 * \text{s} * \text{Pa}} \right) &\rightarrow \text{permeabilidad} \\ D \left( \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right) &\rightarrow \text{difusividad} \\ S \left( \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 * \text{Pa}} \right) &\rightarrow \text{solubilidad} \end{aligned}$$

Por otra parte, las membranas porosas siguen otros modelos distintos al anterior. Los mecanismos más importantes en este tipo de membranas son los de flujo laminar y flujo Knudsen. Ambos son importantes en separaciones de gas cuando se utilizan gradientes de presión. En el caso del flujo laminar, la trayectoria libre media es más pequeña que el diámetro medio del poro, provocando que las colisiones entre las distintas especies sean más frecuentes que con la pared del poro, y por tanto no hay separación de gases a través de la membrana.<sup>14</sup> En el caso de la difusión Knudsen, es lo contrario, las moléculas chocan más a menudo con la pared del poro que con las moléculas adyacentes. Por esta idea, se establece que la difusión de las moléculas no depende del tipo de material por el que esté conformada la membrana, sino la estructura de los poros. La selectividad de separación de gases mediante la difusión Knudsen puede calcularse a partir de la siguiente fórmula:<sup>15</sup>

$$\frac{F_A}{F_B} = \sqrt{\frac{M_b}{M_a}}$$

$$\begin{aligned} M &\rightarrow \text{peso molecular} \\ F &\rightarrow \text{flujo de permeación} \end{aligned}$$

Además, se puede producir un flujo selectivo cuando los poros son suficientemente pequeños como para que condensen en ellos los vapores de algunas sustancias, lo que puede causar el bloqueo de flujo de gases permanentes. Este tipo de flujo requiere la existencia de microporos (de radio menor a 1 nm), y no es previsible que se produzca con los materiales utilizados en esta memoria.

## CAPÍTULO II: METODOLOGÍA

Los pasos que se han seguido para cumplir con los objetivos de la investigación son los siguientes:

### 2.1. Elección de la composición de la membrana

En el grupo de investigación, se ha ido estudiando con anterioridad distintas composiciones de membranas que puedan ser selectivas al agua, y se llegó a la conclusión de que la silicona junto con zeolita-A puede dar resultados prometedores.<sup>16,17</sup> Por lo que se decidió continuar en esa línea de investigación.

Es importante remarcar que la reproducibilidad de una membrana con respecto de otra de la misma composición puede variar mucho según la forma en la que se haya depositado en el soporte, o de la forma en la que se haya preparado la disolución. Esto se puede deber a la formación de distintos defectos en la capa formada. A cuanto mayor número de defectos, menos selectivo será para la especie deseada, ya que podrán pasar al permeado todos los gases que se alimenten con mayor facilidad.

### 2.2. Síntesis y deposición de la membrana sobre el soporte

Las membranas fabricadas están compuestas por silicona (marca 'Gran Velada') al 25%, zeolita-A (se crearon varias membranas a distintas concentraciones de zeolita-A), hexano como disolvente, y un catalizador que facilita la polimerización de la membrana. La zeolita-A que se incluyó en la disolución fue previamente molida en mortero de ágata. Una vez creada la disolución, y asegurándonos de que la zeolita se encuentra en suspensión (dejándolo unos minutos en un equipo de ultrasonidos), se procede a depositar dicha disolución al soporte. El soporte en cuestión es un tubo cerámico poroso (8 cm de largo, 10 mm de diámetro externo y 6,8 mm de diámetro interno). Son membranas de microfiltración que poseen un tamaño de poro de 200 nm. Constan de una capa de soporte con poros de 2 micrometros y una capa fina con los poros de 200 nm en la cara interior de este. Encima de esta capa se deposita la membrana de silicona y zeolita-A.

Para la deposición en el soporte se utilizaron dos técnicas para conocer cuál era la que más uniformidad ofrecía a la capa (por tanto, el menor número de defectos posible). Como primera opción, se decidió inyectar la disolución dentro del tubo con una pipeta Pasteur. Se coloca el tubo en forma vertical, y se pone un tapón en la parte inferior para que no se salga la disolución. Se inyecta esta con la pipeta y se deja escurrir durante 5 minutos, y tras este tiempo se le quita el tapón, se le da la vuelta y se vuelve a colocar el tapón de nuevo en la parte inferior, para que así vuelva a realizar el recorrido. Esta operación se repite varias veces hasta que la capa se vea lo más uniforme posible. Posteriormente, se deja curar durante un día.

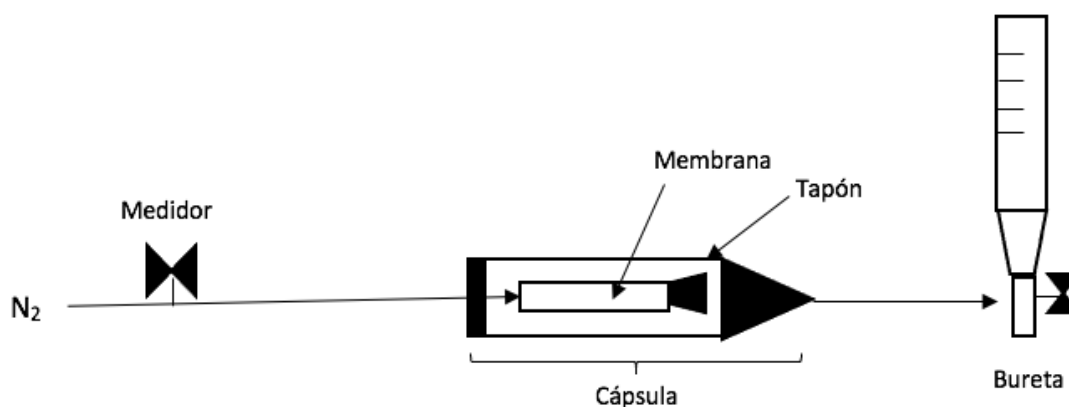
Como segunda opción, se utilizó la técnica del dip-coating. Dicha técnica utiliza una bomba que succiona el contenido del interior del tubo a una velocidad controlada, para así dejar una capa homogénea. El tubo se coloca de forma vertical, y en la parte inferior se conecta un tubo de plástico que comunica con un vaso de precipitados. Una vez dispuesto de esa manera, se llena el tubo cerámico hasta arriba con la disolución, y la bomba se encarga de retirar todo el contenido del interior hasta que se vacíe, cayendo todo el resto al vaso de precipitados. De esta manera, se forma una capa cuyo grosor es variable dependiendo de la velocidad a la que se haya programado la bomba. En este proyecto se han programado dos velocidades distintas para analizar posteriormente su efecto en la capa depositada sobre el soporte (en concreto en su homogeneidad). Tras esto, se deja curar la membrana durante unos días.

Tras probar ambas técnicas, se decidió recurrir a la técnica del dip-coating, ya que ofrecía capas de una mayor homogeneidad.

### 2.3. Medida de permeación de la membrana

Previamente a la caracterización de las membranas creadas, se procede a medir su permeación y conocer si dicha membrana deja pasar un alto caudal de gas a alta presión.

Para ello, se montó un equipo apropiado para ello. Dicho montaje consta de una alimentación de gas nitrógeno que se puede regular con un medidor, que recorre un conducto de plástico hasta llegar a una cápsula. Dicha cápsula contiene el tubo cerámico con la membrana en su interior. Uno de los extremos de la membrana se conecta con la alimentación, y en el otro extremo se coloca un tapón, para asegurarse de que todo el gas alimentado pase por los poros. Dicho gas que ha traspasado los poros de la membrana queda retenido en la cápsula y se expulsa por un conducto hasta llegar al burbujímetro. Así se puede conocer cuánto caudal de gas ha permeado. Se mide cuanto tiempo cuesta que una burbuja recorra un volumen determinado. En la figura 4 se muestra un esquema del montaje:



**Figura 4:** Esquema de la instalación para medir la permeación de la membrana.

Se ha realizado esta medición a todas las membranas, y se toma como requisito que la permeación sea muy baja (del orden de aproximadamente  $10^{-10}$ ), ya que es indicativo de que no presentan defectos que faciliten el paso de los gases a través de esta.

Nº	Composición	Velocidad dip-coating	Permeación (mol/m <sup>2</sup> · s · Pa)
1	silicona 25% / zeolita-A 10%	3,6 mm/min (baja)	1,03·10 <sup>-9</sup>
2	silicona 25% / zeolita-A 20%	3,6 mm/min (baja)	4,48·10 <sup>-8</sup>
3	silicona 25% / zeolita-A 20% (réplica)	3,6 mm/min (baja)	7,15·10 <sup>-9</sup>
4	silicona 25% / zeolita-A 20%	6,6 mm/min (alta)	6,87·10 <sup>-8</sup>

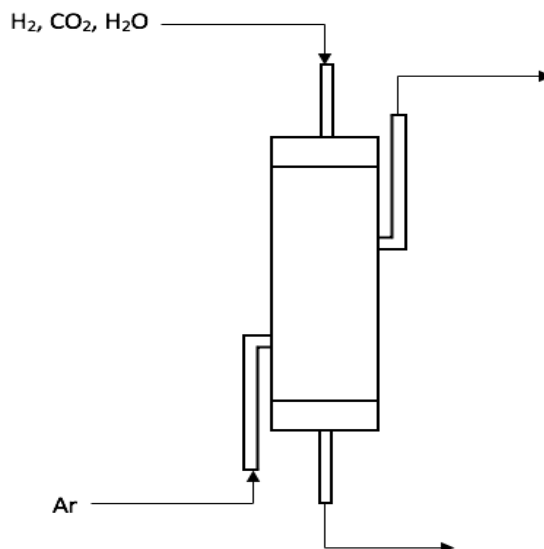
**Tabla 1:** Se muestran las 4 membranas sintetizadas, la velocidad de dip-coating aplicada y la permeación resultante.

## 2.4. Caracterización de la membrana

Una vez se asegure que la membrana cumple con los requisitos anteriores, se caracteriza en el reactor de membrana. El objetivo es conocer la permeación de todos los gases implicados en la reacción. Además, se calculará el factor de separación del agua con respecto a las demás especies que se alimentan.

Una vez se tenga la membrana preparada, se coloca dentro de un módulo cerrado en la parte superior e inferior. La membrana tiene que estar perfectamente encajada dentro de este, para que no haya escapes de gas durante el experimento. Una vez colocado, se coloca en el reactor, y posteriormente se miden fugas en cualquier punto de la instalación. Una vez la instalación se encuentre en las condiciones idóneas, se procede a calentar a una temperatura determinada y alimentar los gases a una presión exacta.

El módulo se ha colocado de forma que el flujo de las corrientes del experimento sea en una disposición en contracorriente. Se alimentan por la parte superior H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. El H<sub>2</sub> y el CO<sub>2</sub> se encuentran en proporción 3:1. Por otro conducto que se encuentra en la parte inferior se alimenta Ar, que actúa como gas de arrastre. En la figura 5 se muestra un esquema simplificado de cómo se alimentan los gases.



**Figura 5:** Esquema simplificado del módulo. En su interior se encuentra la membrana.

Todos los gases son mezclados dentro del reactor, pasando por el tubo donde se encuentra la membrana. El escenario ideal es que el agua sea la única especie que traspase los poros de la membrana (permeado), y que las demás recorran el tubo sin traspasar los poros (retenido). Para conocer la permeación y el factor de separación, se tienen que conocer los siguientes datos:

- La temperatura y presión del laboratorio.
- El caudal del retenido y del permeado. Para ello, se hace uso de un burbujímetro que está conectado a la salida del reactor.
- La composición del retenido y del permeado. Se realizan cromatografías de gases en distintos momentos del día para conocer las fracciones molares de los gases que componen el retenido y el permeado.

En el anexo A se muestra un esquema de la instalación completa. El agua alimentada es calentada previamente en un horno a alta temperatura para que pase a estado gas. Se han colocado unos condensadores que se encargan de retener toda el agua que se encuentre en el retenido y en el permeado tras su paso por el módulo. Al final del experimento, se desconectan dichos condensadores, y se mide la cantidad de agua que se encuentra a ambos lados. Se alimentan 5 mL en total a lo largo de todo el

experimento con la ayuda de una bomba que está programada para suministrar 0,01 mL/min. El experimento dura un total de 9 horas. Todas las partes de la instalación se pueden ver en el anexo A adjunto de esta memoria.

## 2.5. Cálculos

Tras la recopilación de datos, ya se puede calcular la permeación y el factor de separación. Las fórmulas son las siguientes:

$$\text{Permeación} = \frac{\eta_a^o}{A_m * P * (y_a^{ret} - y_a^{per})}$$

$$\text{Factor de separación} = \frac{y_a^{ret} / y_b^{ret}}{y_a^{per} / y_b^{per}}$$

$\eta_x^o \rightarrow$  caudal molar en condiciones STP de la especie a  
 $A_m \rightarrow$  área efectiva de la membrana  
 $P \rightarrow$  presión total del sistema  
 $y_a^{ret} \rightarrow$  fracción molar en el retenido de la molécula 'a'  
 $y_a^{per} \rightarrow$  fracción molar en el permeado de la molécula 'a'

La permeación se calcula para cada una de las especies implicadas en el experimento, y el factor de separación se calcula entre dos especies para conocer la selectividad que presenta la membrana por una especie frente a otra. En este proyecto, como se quiere separar el agua de los demás gases, solo se calcula el factor de separación del agua con respecto al dióxido de carbono, al hidrógeno y al metanol.

## CAPÍTULO III: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Se han sintetizado y caracterizado varias membranas de silicona con una concentración variable de zeolita-A. En todos los casos, la silicona se encuentra en disolución al 25% en hexano y la zeolita-A se encuentra en una concentración variable, ya que uno de los objetivos era determinar cómo afectaba a los resultados la cantidad de zeolita-A presente.

Después de probar con distintos materiales y composiciones, se van a analizar un total de cuatro membranas, todas ellas obtenidas a partir de disolución de silicona al 25% y zeolita-A. La zeolita-A tendrá una concentración del 10% o el 20% respecto a la silicona. Además, también se va a comparar la velocidad de la bomba que se haya aplicado al realizar el dip-coating, de forma que las velocidades sean de 3,6 mm/min (baja) y 6,6 mm/min (alta). Las membranas en cuestión son las siguientes:

- 1) Silicona 25% - Zeolita-A 10% con velocidad baja de la bomba de dip-coating.
- 2) Silicona 25% - Zeolita-A 20% con velocidad baja de la bomba de dip-coating.
- 3) Silicona 25% - Zeolita-A 20% con velocidad baja de la bomba de dip-coating (réplica de la membrana número 2, que se fracturó).
- 4) Silicona 25% - Zeolita-A 20% con velocidad alta de la bomba de dip-coating.

En todos los ensayos realizados se va a alimentar un caudal de Ar de 133 mL/min (excepto cuando se analice el efecto de su caudal en la membrana, donde se variará su valor), y una relación molar  $H_2:CO_2:H_2O$  de 7,3:2,4:1 en un caudal total de 149,7 mL/min. Todas las tablas y gráficas se encuentran en el anexo B, y en este apartado se procederá a analizarlas y sacar las conclusiones oportunas.

### **1) Silicona 25% - Zeolita-A 10% con velocidad baja de la bomba de dip-coating**

Se analizó en este caso el efecto de varias variables. En concreto, se quiso conocer el efecto que causa la temperatura y presión en el reactor, el caudal del gas de



arrastre y distintas alimentaciones (se comparó el efecto cuando se alimenta solo agua, con una mezcla de agua/metanol al 50%).

#### 1.a) Efecto de la temperatura

Se hizo una rampa de temperaturas en orden creciente para analizar el comportamiento de la membrana. Además, con el objetivo de conocer la reproducibilidad de los experimentos realizados y determinar si se producían fenómenos de histéresis, se volvió a bajar la temperatura. Los resultados se muestran en las tablas 1.a.1. y 1.a.2. y las gráficas 1.a.1. y 1.a.3. del anexo B. En las gráficas 1.a.2. y 1.a.4. se muestran los resultados de todos los experimentos realizados en orden temporal de izquierda a derecha, todos ellos realizados a una presión total de 5 atm.

En las gráficas 1.a.1. y 1.a.3. se observa una clara tendencia ascendente en la permeación y en el factor de separación del agua con las demás especies al subir la temperatura. Esta tendencia se corta cuando se alcanza la temperatura de 260°C. Con esto se comprueba que las temperaturas superiores a 240°C aproximadamente, no favorecen la permeación del agua a través de la membrana.

Con objetivo de comprobar la reproducibilidad del método, se decidió volver a bajar la temperatura del reactor tras obtener datos a 240°C. Como se puede observar en las gráficas 1.a.2. y 1.a.4., la membrana sufre un fenómeno de histéresis. Es decir, aunque se haya bajado la temperatura, la permeación del agua sigue aumentando (o se queda estable) a medida que se van realizando experimentos. Por ello, se sospecha que el incremento de la permeación del agua no es solo un efecto del aumento de la temperatura, sino de un proceso de curado que sufre la membrana al estar varias horas a una alta temperatura y presión dentro del reactor, provocando una mayor selectividad al agua a medida que va pasando el tiempo. Se necesitan más experimentos para poder comprobar la veracidad de esta afirmación.

### 1.b) Efecto de la presión

Los resultados se muestran en las tablas 1.b.1. y 1.b.2. y las gráficas 1.b.1. y 1.b.2. que se encuentran en el anexo B. Se realizó una rampa ascendente de presiones. Para ello, se realizaron ensayos a 1, 5 y 10 atm (una sobrepresión de 0, 4 y 9 atm respectivamente). Todos los experimentos se realizaron a una temperatura de 200°C. Observando las gráficas del apartado 1.b del anexo, se concluye que las presiones altas no favorecen la permeación del agua. Con respecto a una sobrepresión nula, la permeación de todas las especies aumenta, pero la separación del agua de las demás especies disminuye, por lo que no es la mejor opción acorde a los objetivos establecidos. Por lo tanto, la mejor opción es una presión intermedia de aproximadamente 5 atm.

### 1.c) Efecto del caudal de gas de arrastre (Ar)

Los resultados se muestran en las tablas 1.c.1. y 1.c.2. y las gráficas 1.c.1. y 1.c.2. que se encuentran en el anexo B. La siguiente variable para analizar es el caudal de gas de arrastre que se alimenta en el reactor durante el experimento. Para ello, se programa un caudal de Ar de 79,8 mL/min, 133 mL/min y 180,9 mL/min a una temperatura de 200°C y una presión de 5 atm. Los resultados obtenidos representados en las gráficas 1.c.1. y 1.c.2. son similares en los tres casos, por lo que se concluye que el caudal no afecta al progreso del experimento ni a la permeación del agua. Se ha escogido finalmente un caudal de 133 mL/min.

### 1.d) Efecto de la alimentación

Los resultados se muestran en las tablas y gráficas 1.d.1. y 1.d.2. del anexo B adjunto. Con objetivo de conocer el comportamiento del metanol dentro del reactor y si afecta al resto de especies, se decidió alimentar metanol a partir de una mezcla agua/metanol al 50% (en vez de ser una relación molar  $H_2:CO_2:H_2O$  de 7,3:2,4:1, tras alimentar también metanol, la relación molar  $H_2:CO_2:H_2O:CH_3OH$  pasará a ser de 40:13,3:2,2:1 en un caudal total de 144,1 mL/min). En el resto de los experimentos se alimentaba agua destilada. Se hicieron dichos ensayos a una temperatura de 200°C y

una presión de 5 atm. A partir de los resultados obtenidos en el cromatógrafo y el espectrómetro de masas (para el metanol), se puede observar en las gráficas del apartado 1.d del anexo B que el metanol tiene una permeación similar a la del agua (por lo que su factor de separación es aproximadamente 1), y que además no afecta a la permeación del resto de especies.

## **2) Silicona 25% - Zeolita-A 20% con velocidad baja de la bomba de dip-coating**

Los resultados se presentan en las tablas y gráficas 1.2.1. y 1.2.2. del anexo B. Tras la caracterización de la anterior membrana, se sintetizó una similar, pero con un 10% más de zeolita-A en su composición. Vistos los resultados que se obtuvieron en la anterior membrana, se realizaron varios experimentos con las mismas condiciones de temperatura y presión, con el fin de comprobar si a medida que se expone la membrana a una temperatura suficientemente alta, esta sufre un proceso de curación que provoca una mayor permeación selectiva del agua, independientemente de que sea más o menos alta la temperatura elegida (fenómeno de histéresis). Se realizaron 3 experimentos a 180°C y 2 a 200°C, a una presión total de 5 atm. Tras el segundo experimento a 200°C, la membrana acabó fracturándose, y no se pudo continuar trabajando con ella.

Según las gráficas 1.2.1. y 1.2.2., esta membrana con mayor porcentaje de zeolita-A presenta unos mejores resultados que la anterior. La permeación de los gases ha aumentado considerablemente, especialmente la del agua, y por tanto también se obtiene una mayor separación del agua con el resto de las especies (por ejemplo, se pasa de un factor de separación entre el hidrógeno y el agua de 1,5 de media a un valor de 2,5 de media). Por tanto, se podría concluir que el aumento en la concentración de zeolita-A ha favorecido la eliminación del agua del medio.

Con respecto a los resultados obtenidos tras repetir varias veces los experimentos con las mismas condiciones, en las gráficas (donde están ordenados los experimentos de izquierda a derecha) se ve un cambio significativo entre el primer experimento y el segundo a 180°C, continuando con una tendencia más o menos regular

en los experimentos siguientes. Una posibilidad a tener en cuenta es la posible curación que sufre la membrana en el reactor tras someterla a una temperatura alta durante un tiempo suficientemente largo, que provoca una mejora en sus características. Se tendría que realizar un estudio más profundo en el futuro.

Tras el último experimento a 200°C, la membrana se fracturó y no se pudo recuperar. Por ello, se creó una réplica de la misma composición y técnica de deposición en el soporte.

### **3) Silicona 25% - Zeolita-A con una baja velocidad de la bomba de dip-coating (réplica de la anterior)**

Se creó una membrana similar a la anterior, tanto en composición como en técnica de deposición sobre el tubo soporte. Se realizó un barrido de temperaturas como en los anteriores casos, pero los resultados no fueron tan favorecedores. Todos los resultados se muestran en las tablas 1.3.1. y 1.3.2. y las gráficas 1.3.1. y 1.3.2. del anexo B. Se realizaron los ensayos a una presión total de 5 atm.

Aunque la forma de preparación, peso y composición de la membrana sea la misma, los valores de permeación y factores de separación han decrecido considerablemente. Por ejemplo, el factor de separación de hidrógeno y agua ha descendido de un valor de 2,5 de media a un valor menor de la unidad, es decir, la membrana es más selectiva para el hidrógeno que para el agua, lo cual es lo contrario al objetivo propuesto. Por tanto, esta réplica no es útil según los objetivos establecidos. Se necesitaría volver a sintetizar otra membrana idéntica, para saber si la razón por la que los resultados no son prometedores es la aparición de defectos cuando se ha depositado la membrana en el soporte. Esto podría explicar que el hidrógeno tenga más movilidad a través de la membrana (ya que es más ligero) que el agua.

#### **4) Silicona 25% - Zeolita-A 20% con velocidad alta de la bomba de dip-coating**

Finalmente, se sintetizó una membrana de la misma composición que la anterior, pero modificando la velocidad de la bomba durante el proceso de dip-coating. En este caso, se programó la bomba para que la disolución que se alimenta en el interior del tubo polimérico recorra todas las paredes de este de forma más rápida (6,6 mm/min en vez de 3,6 mm/min), y así observar el efecto en el grosor y la homogeneidad de la capa formada. Todos los resultados están contenidos en las tablas 1.4.1. y 1.4.2. y las gráficas 1.4.1. y 1.4.2 del anexo B.

Los resultados que nos ofrece esta membrana son llamativos. En las gráficas del apartado 4 del anexo B se puede observar que los valores obtenidos de permeación y factor de separación son menores que las dos primeras membranas comentadas en este capítulo. Se ha realizado un barrido de temperaturas en un total de 4 experimentos. Los dos primeros a 180°C y 200°C presentan resultados positivos alcanzando valores de separación de agua/hidrógeno de 1,5 y agua/dióxido de carbono de 2,5. Pero los resultados de los dos últimos presentan un gran decrecimiento, alcanzando valores de 0,3 en el caso de la separación agua/hidrógeno, y 0,5 en el caso de agua/dióxido de carbono. Los resultados esperados deberían ser como mínimo similares a los de la membrana de silicona con 20% de zeolita-A con una baja velocidad de bomba del dip-coating, los cuales fueron bastante positivos. Pero a partir de los 220°C, los resultados han decrecido drásticamente. Las causas pueden ser muy variadas, y se necesitaría estudiar más en profundidad este hecho.

## CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES

Las conclusiones más importantes para destacar en este proyecto son:

- La presencia de Zeolita-A en la composición de las membranas favorece la permeación selectiva del agua.
- No se ha demostrado que la mayor concentración de Zeolita-A implique una mayor eliminación del agua del medio.
- El aumento de temperatura en el reactor favorece la separación del agua con respecto al resto de especies, pero existe un límite donde ya no es efectivo, aproximadamente a 260°C.
- El aumento de presión en el reactor provoca un aumento en el factor de separación del agua con el resto de las especies.
- El aumento o disminución del caudal de gas de arrastre no afecta a la permeación de gases a través de la membrana.
- El metanol presenta una permeación similar al agua, y además no afecta al comportamiento del resto de especies.
- Aunque dos membranas posean una composición similar y la técnica de deposición sobre el soporte sea la misma, no implica que los resultados vayan a ser similares, ya que la homogeneidad y número de defectos que pueda presentar cada una puede ser completamente distinta.

### **TRABAJO FUTURO**

En futuras investigaciones, se necesitará estudiar profundamente la mejora de reproducibilidad del proceso de síntesis y deposición de membranas para la síntesis de metanol. Además, a juzgar por los resultados obtenidos en las membranas 1 y 2, se tendrá que estudiar más profundamente el fenómeno de histéresis que pueden sufrir estas al someterlas a una alta temperatura durante un tiempo prolongado.

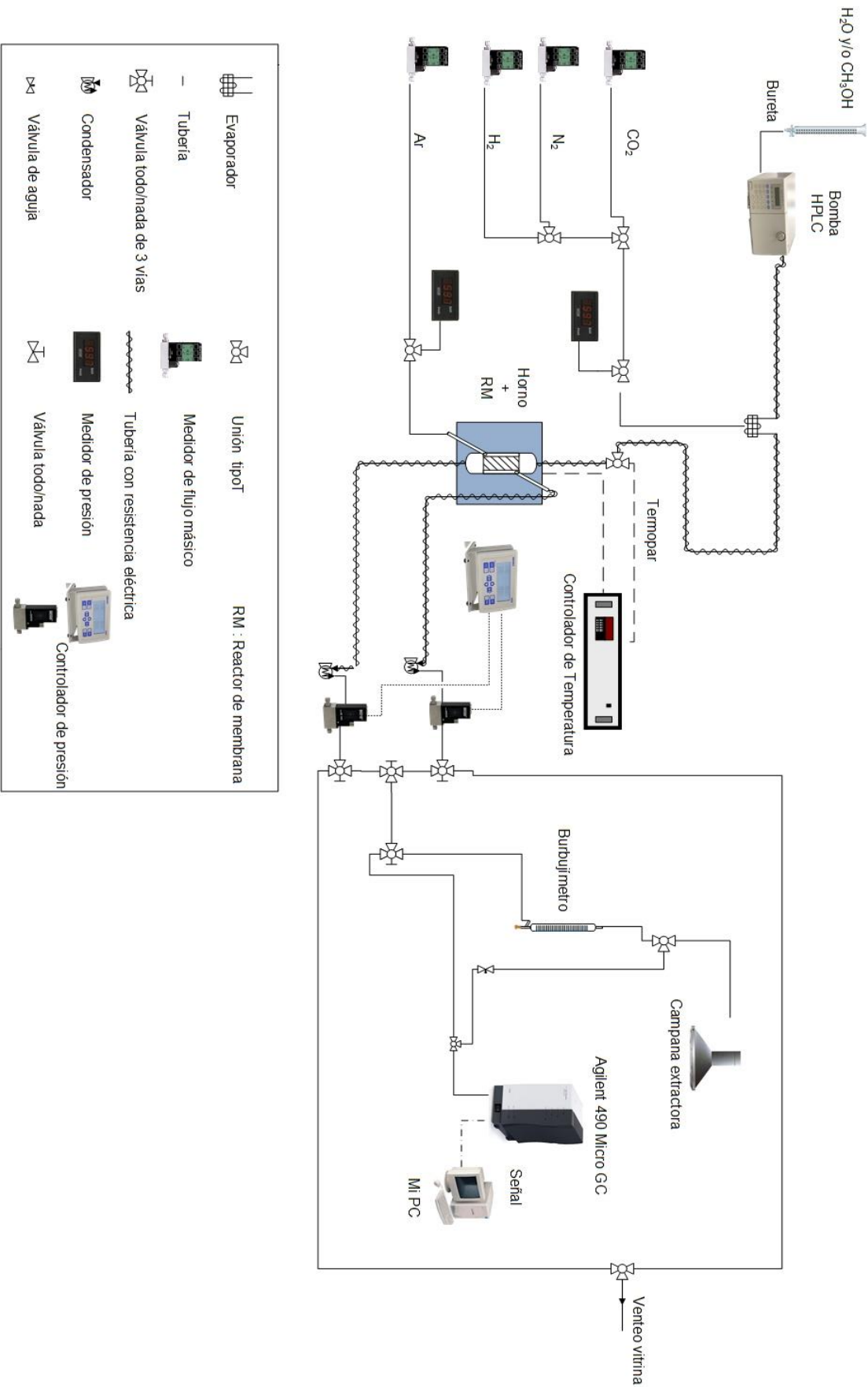
## BIBLIOGRAFÍA

1. Roldán Viloria, J. (2013). *Energías renovables. Lo que hay que saber* (2013). Madrid (España).
2. Dr. Joyanta Choudhury (2012). New Strategies for CO<sub>2</sub>-to-Methanol Conversion. *ChemCatChem*, 4(5), 609–611.
3. Dalena, F.; Senatore, A.; Marino, A.; Gordano, A.; Basile, M.; Basile, A. (2018). Methanol Production and Applications: An Overview. *Methanol*, 3-28.
4. George A. Olah (2005). Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy. *Angewandte Chemie Int. Ed*, 44(18), 2636-2639.
5. Araya, S.; Liso, V.; Cui, X.; Li, N.; Zhu, J.; Sahlin, S.; Jensen, S.; Nielsen, M.; Kaer, S. (2020). A Review of the Methanol Economy: The Fuel Cell Route. *Energies*, 13(3), 596.
6. Goeppert, A.; Czaun, M.; Jones, J.; Prakash, G.K.; Olah, G.A. (2014). Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Derived Products – closing the loop. *Chem. Sov. Rev.*, 43, 7995-8048.
7. Olah, G.A. (2004). After Oil and Gas: Methanol Economy. *Catalysis Letters*, 93(1-2), 1-2.
8. Gallucci, F.; Paturzo, L.; Basile, A. (2004). An Experimental Study of CO<sub>2</sub> Hydrogenation into Methanol involving a Zeolite Membrane Reactor. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 43(8), 1029-1036.
9. Zaman, J.; Chakma, A. (1994). Inorganic membrane reactors. *Journal of Membrane Science*, 92(1), 1-28.
10. Mcleary, E.E.; Jansen, J.C.; Kapteijn, F. (2006). Zeolite based films, membranes and membrane reactors: Progress and prospects. *Microporous and Mesoporous Materials*, 90(1-3), 198-220.
11. Hsieh, H.P. (1991). Inorganic Membrane Reactors. *Catalysis Reviews*, 33(1-2), 1-70.
12. Guil-Lopez, R.; Mota, N.; Llorente, J.; Millán, E.; Pawelec, B.; Fierro, J.L.G.; Navarro, R.M. (2019). Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub>: A Review of the Latest Developments in Heterogeneous Catalysis. *Materials*, 12(23), 3902.

13. Lonsdale, H.K. (1982). The growth of membrane and technology. *J. Membr. Sci.*, 10, 81-181.
14. Lee, K.H.; Khang, S.J. (1986). A New Silicon-based Material formed by Pyrolysis of Silicon Rubber and its properties as a Membrane. *Chem. Eng. Commun*, 44, 121-132.
15. Tesis doctoral. Salvador Alfaro Hernández. 'Desarrollo de membranas inorgánicas porosas para separación selectiva de gases' (2002). Centro de investigación en materiales avanzados, Chihuahua.
16. Juarez, E.; Lasobras, J.; Soler, J.; Herguido, J.; Menéndez, M. (2021). Polymer–Ceramic Composite Membranes for Water Removal in Membrane Reactors. *Membranes*, 11(7), 472.
17. Gorbe, J.; Lasobras, J.; Francés, E.; Herguido, J.; Menéndez, M.; Kumakiri, I.; Kita, H. (2018). Preliminary study on the feasibility of using a zeolite A membrane in a membrane reactor for methanol production. *Separation and purification technology*, 200, 164-168.



ANEXO A: ESQUEMA DEL MONTAJE



# ANEXO B: TABLAS DE DATOS Y GRÁFICAS

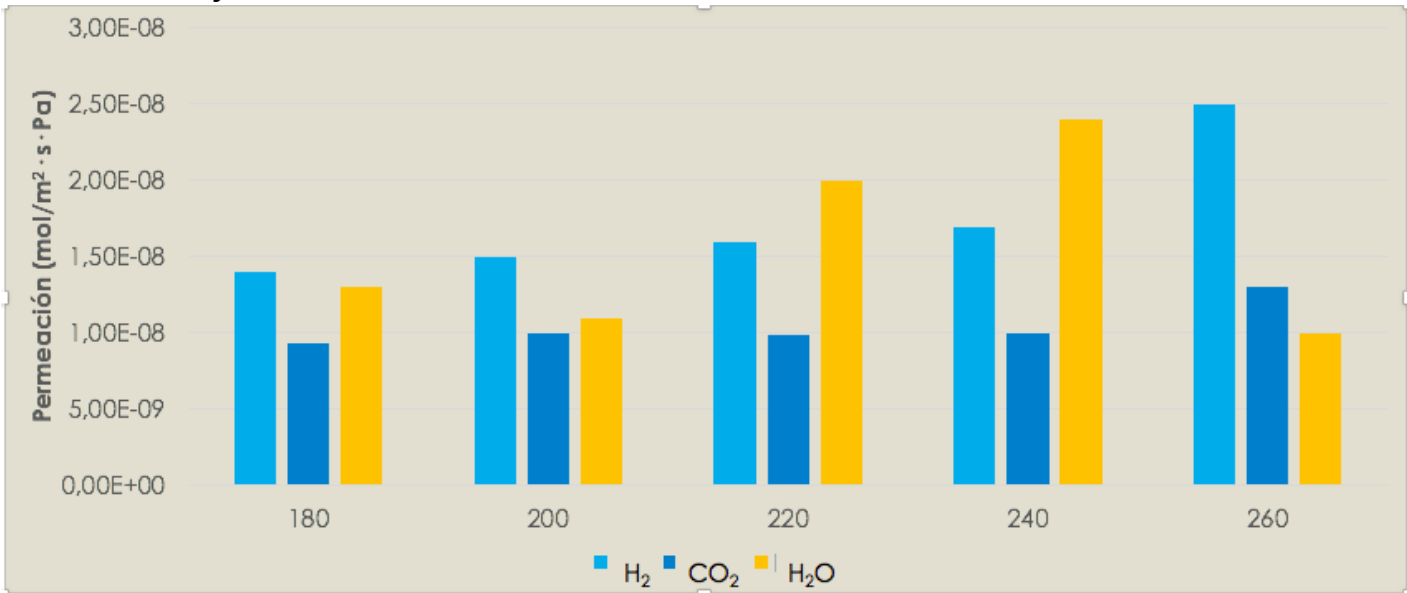
## 1. Silicona 25% - Zeolita-A 10% con velocidad baja de la bomba de dip-coating

### 1.a) Efecto de la temperatura

Tabla 1.a.1.

PERMEACIÓN (mol/m <sup>2</sup> ·s·Pa)	200 °C	180 °C	220 °C	240 °C	200 °C	200 °C	200 °C	260 °C	240 °C
H <sub>2</sub>	1,50E-08	1,40E-08	1,60E-08	1,70E-08	1,70E-08	1,70E-08	1,70E-08	2,50E-08	2,40E-08
CO <sub>2</sub>	1,00E-08	9,30E-09	9,90E-09	1,00E-08	1,10E-08	1,20E-08	1,20E-08	1,30E-08	1,30E-08
H <sub>2</sub> O	1,10E-08	1,30E-08	2,00E-08	2,40E-08	2,60E-08	1,80E-08	4,60E-09	1,00E-08	3,20E-08

Gráfica 1.a.1.



Gráfica 1.a.2.

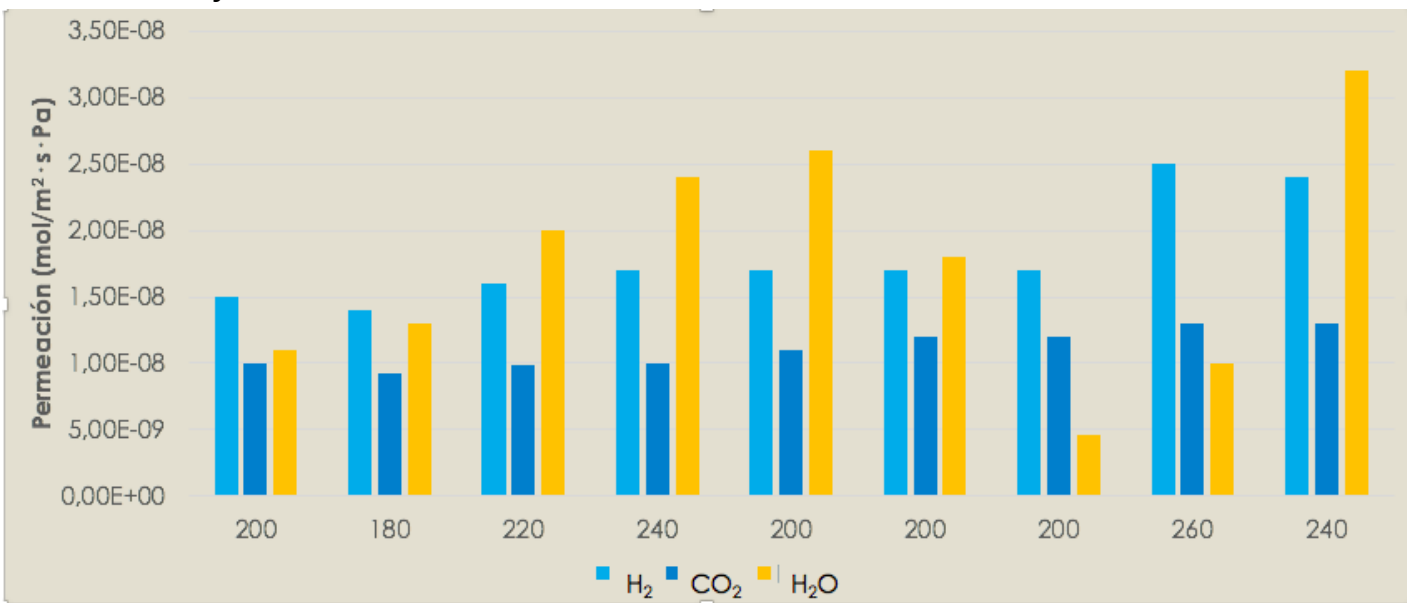
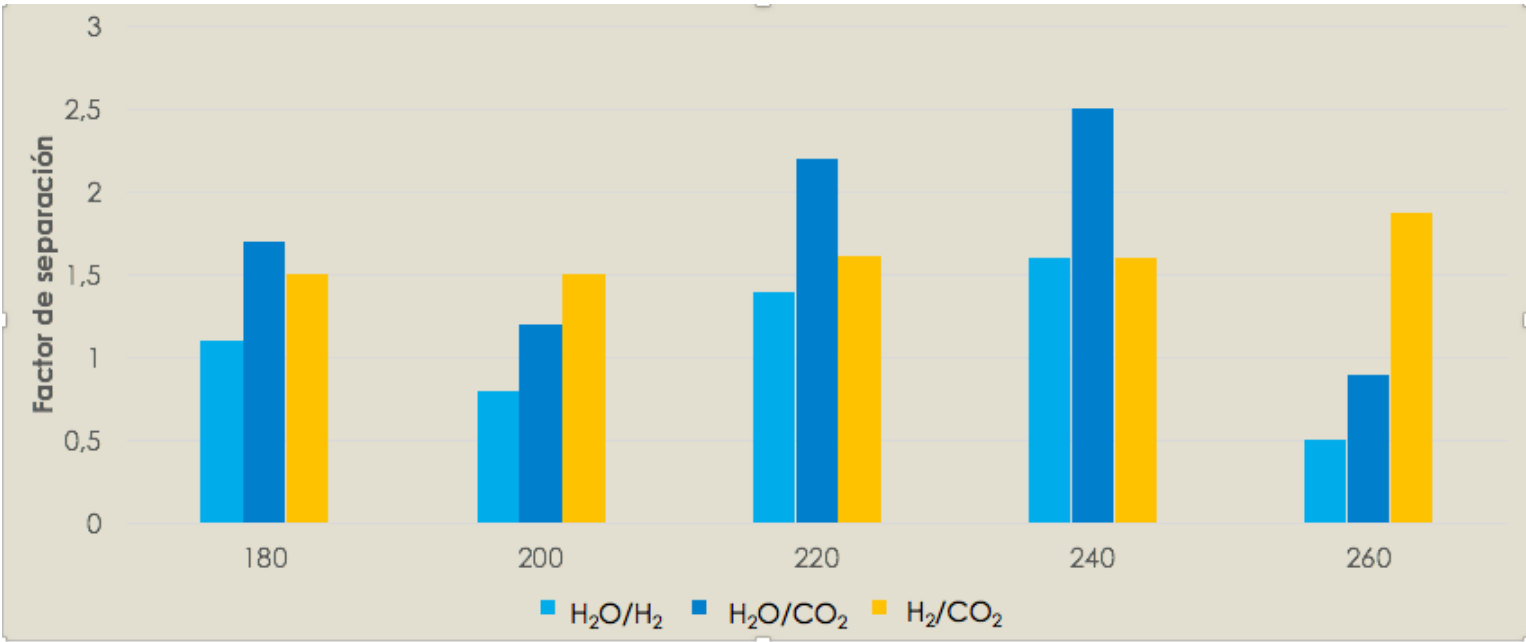


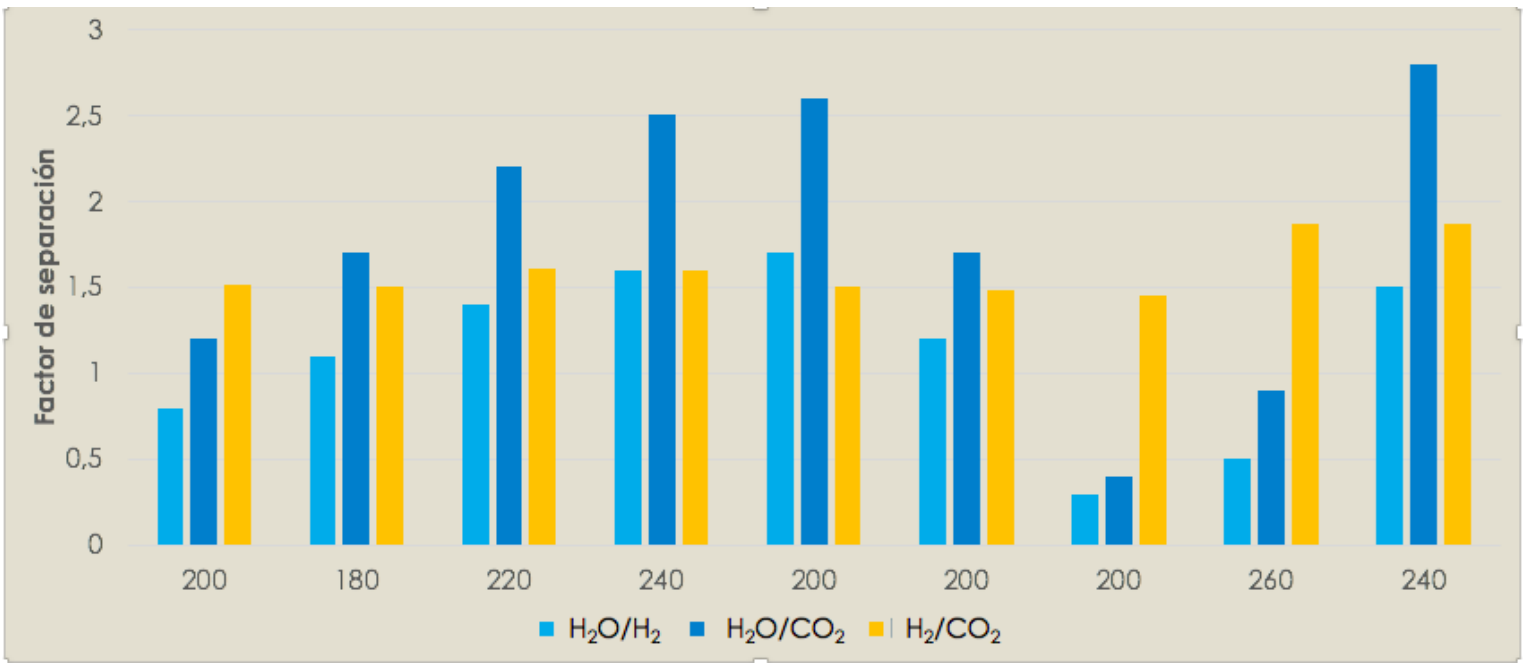
Tabla 1.a.2.

FACTOR SEPARACION	200 °C	180 °C	220 °C	240 °C	200 °C	200 °C	200 °C	260 °C	240 °C
H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub>	0,8	1,1	1,4	1,6	1,7	1,2	0,3	0,5	1,5
H <sub>2</sub> O/CO <sub>2</sub>	1,2	1,7	2,2	2,5	2,6	1,7	0,4	0,9	2,8
H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	1,5	1,5	1,6	1,6	1,5	1,5	1,5	1,9	1,9

Gráfica 1.a.3.



Gráfica 1.a.4.

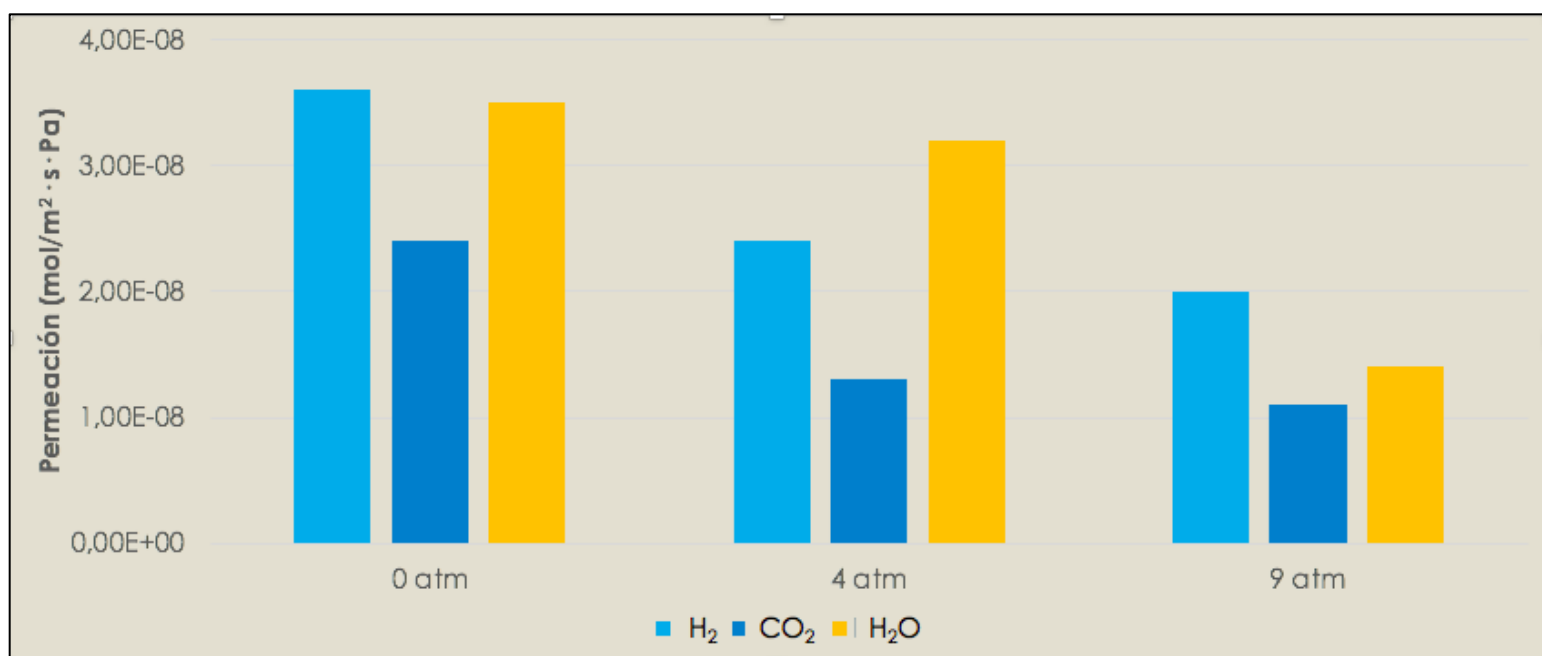


### 1.b) Efecto de la presión

**Tabla 1.b.1.**

<u>PERMEACIÓN (mol/m<sup>2</sup>*s Pa)</u>	<b>0 atm</b>	<b>4 atm</b>	<b>9 atm</b>
<b>H<sub>2</sub></b>	3,60E-08	2,40E-08	2,00E-08
<b>CO<sub>2</sub></b>	2,40E-08	1,30E-08	1,10E-08
<b>H<sub>2</sub>O</b>	3,50E-08	3,20E-08	1,40E-08

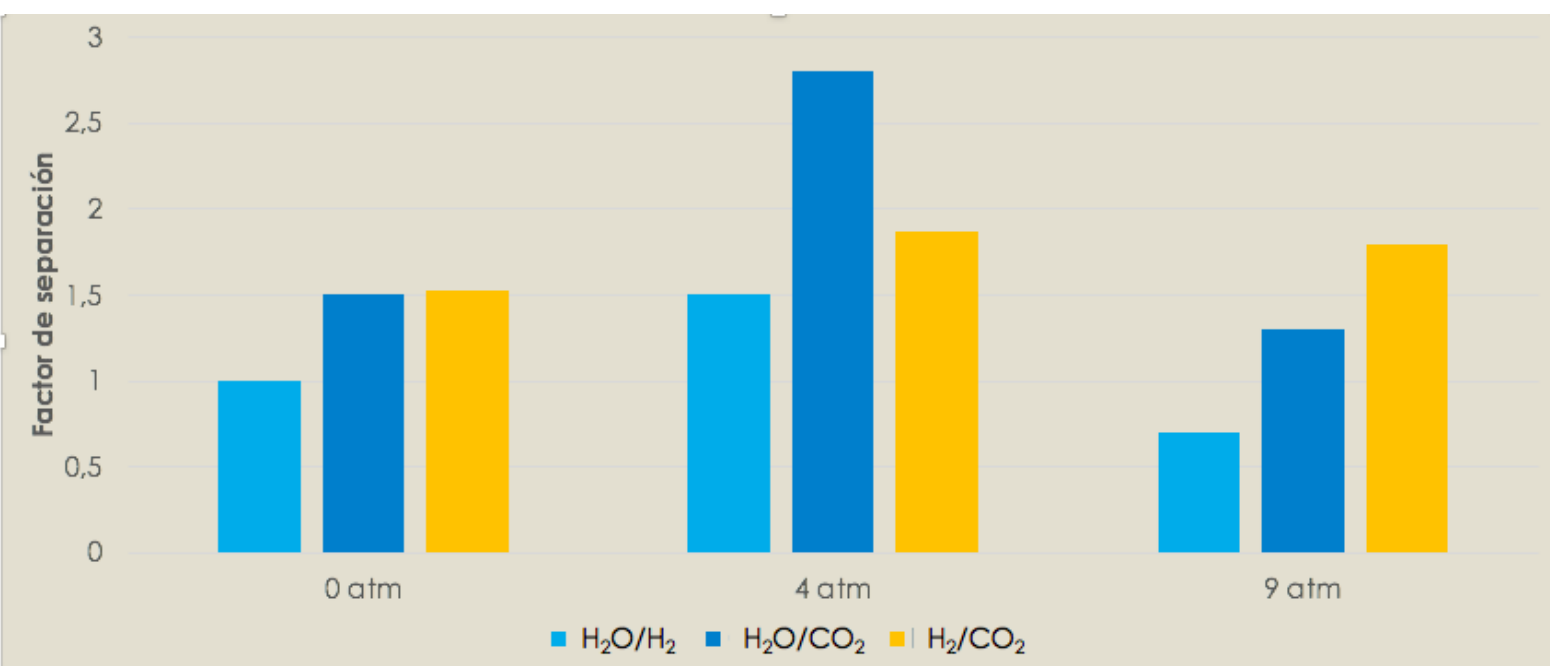
**Gráfica 1.b.1.**



**Tabla 1.b.2.**

<u>FACTOR SEPARACION</u>	0 atm	4 atm	9 atm
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$	1	1,5	0,7
$\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$	1,5	2,8	1,3
$\text{H}_2/\text{CO}_2$	1,53	1,87	1,79

**Gráfica 1.b.2.**

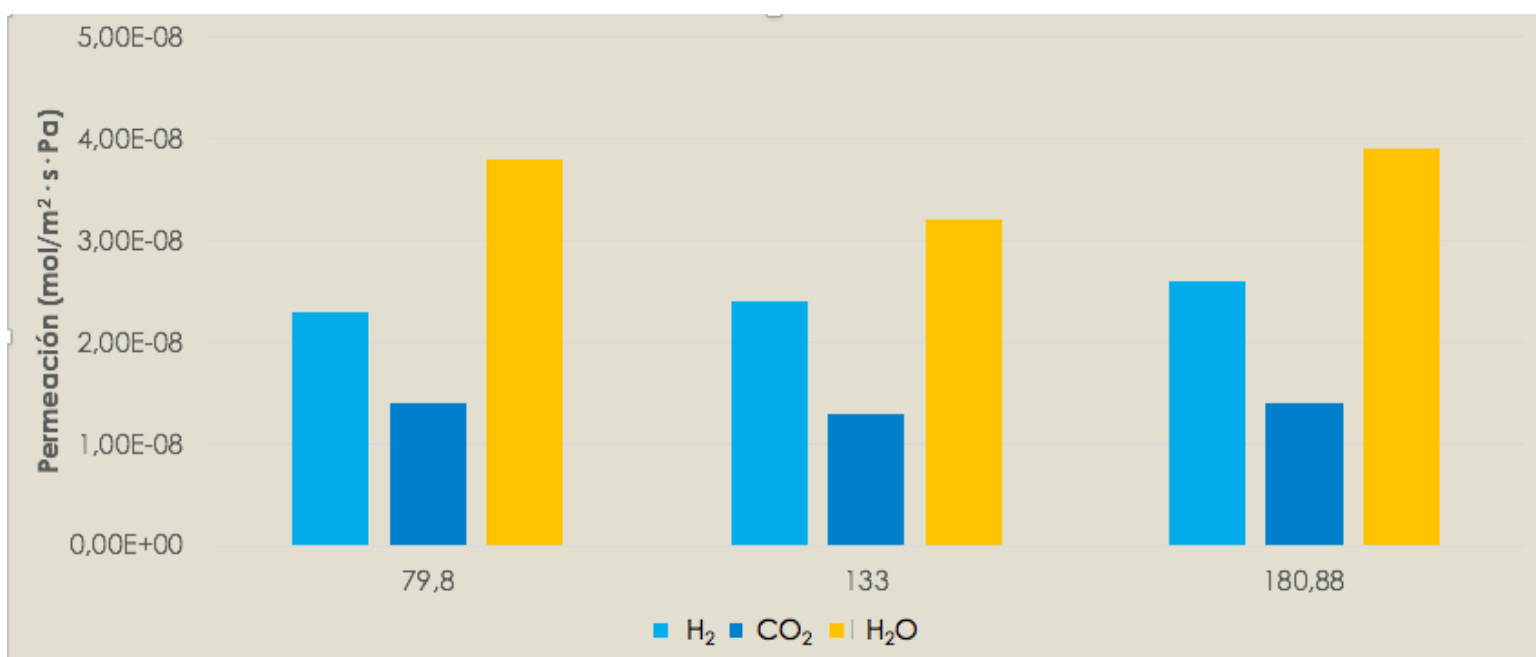


### 1.c) Efecto del caudal de gas de arrastre (Ar)

**Tabla 1.c.1.**

<u>PERMEACIÓN (mol/m<sup>2</sup>*s Pa)</u>	<b>79,8 mL/min</b>	<b>133 mL/min</b>	<b>180,88 mL/min</b>
<b>H<sub>2</sub></b>	2,30E-08	2,40E-08	2,60E-08
<b>CO<sub>2</sub></b>	1,40E-08	1,30E-08	1,40E-08
<b>H<sub>2</sub>O</b>	3,80E-08	3,20E-08	3,90E-08

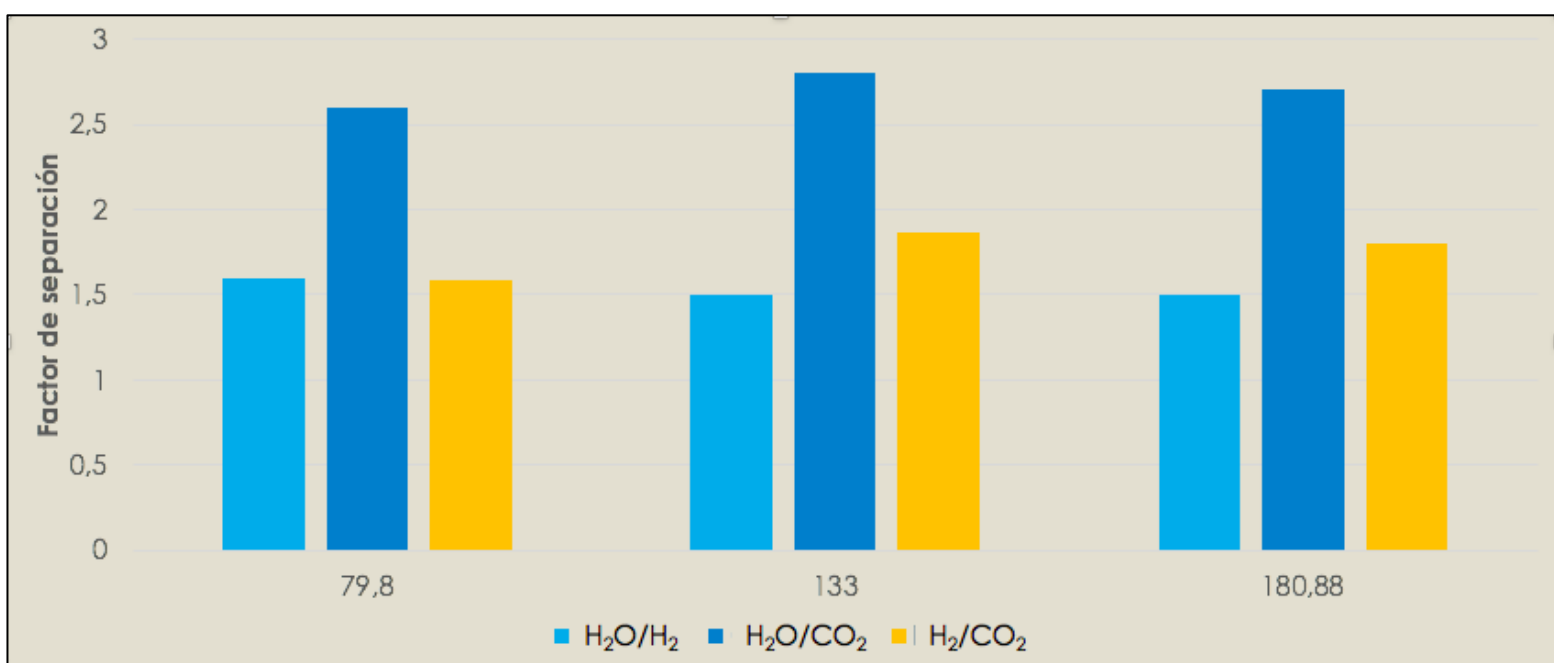
**Gráfica 1.c.1.**



**Tabla 1.c.2.**

<u>FACTOR SEPARACION</u>	<b>79,8 mL/min</b>	<b>133 mL/min</b>	<b>180,88 mL/min</b>
<b>H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub></b>	1,6	1,5	1,5
<b>H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub></b>	2,6	2,8	2,7
<b>H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub></b>	1,59	1,87	1,8

**Gráfica 1.c.2.**

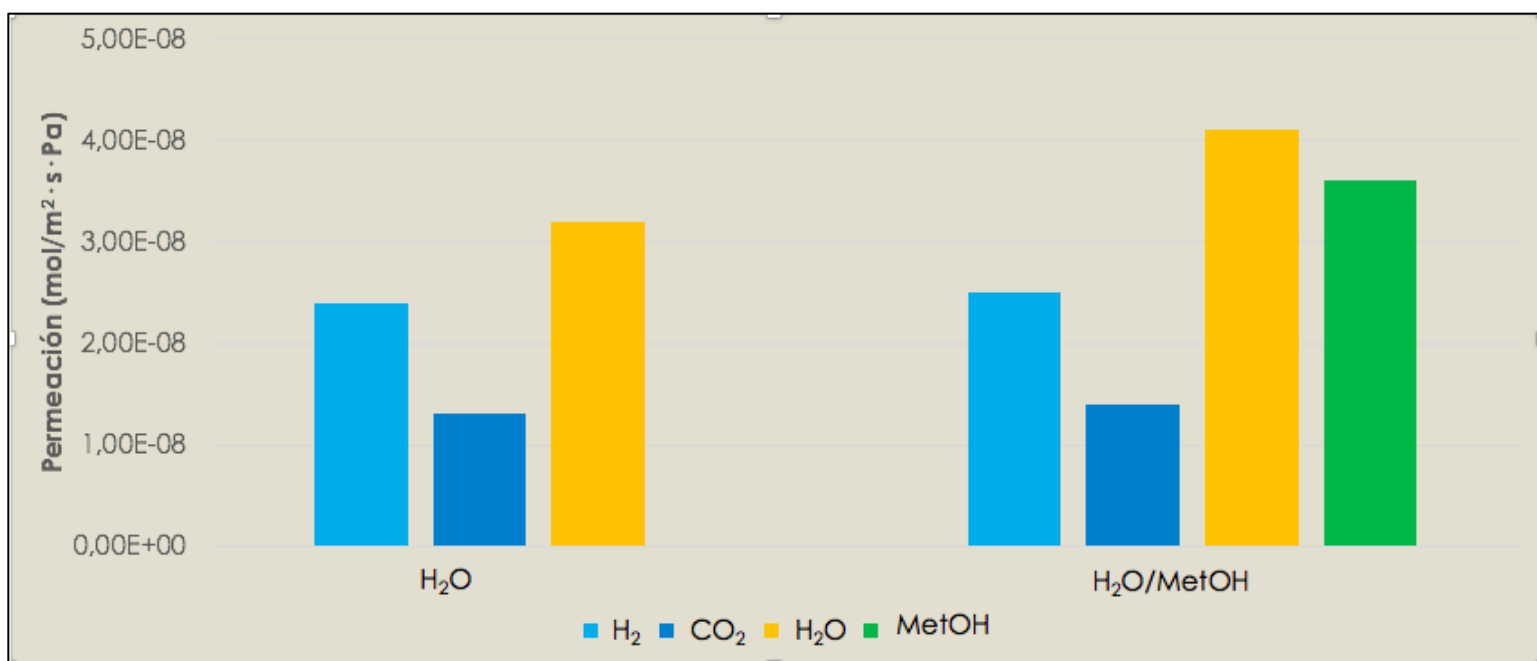


#### 1.d) Efecto de la alimentación

**Tabla 1.d.1.**

PERMEACIÓN (mol/m <sup>2</sup> *s Pa)	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O/MetOH
H <sub>2</sub>	2,40E-08	2,50E-08
CO <sub>2</sub>	1,30E-08	1,40E-08
H <sub>2</sub> O	3,20E-08	4,10E-08
MetOH		3,60E-08

**Gráfica 1.d.1.**

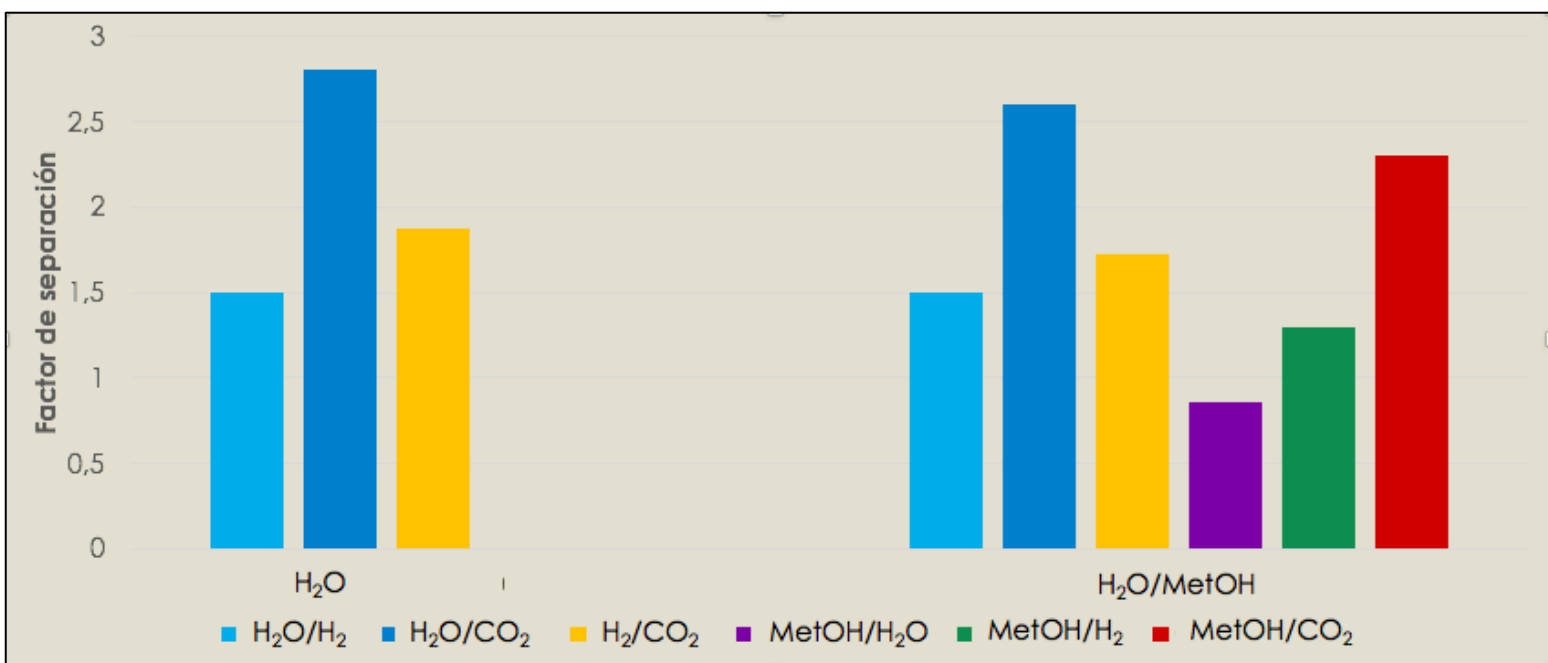




**Tabla 1.d.2.**

<u>FACTOR SEPARACION</u>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>H<sub>2</sub>O/MetOH</b>
<b>H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub></b>	1,5	1,5
<b>H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub></b>	2,8	2,6
<b>H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub></b>	1,87	1,73
<b>MetOH/H<sub>2</sub>O</b>		0,86
<b>MetOH/H<sub>2</sub></b>		1,3
<b>MetOH/CO<sub>2</sub></b>		2,3

**Gráfica 1.d.2.**

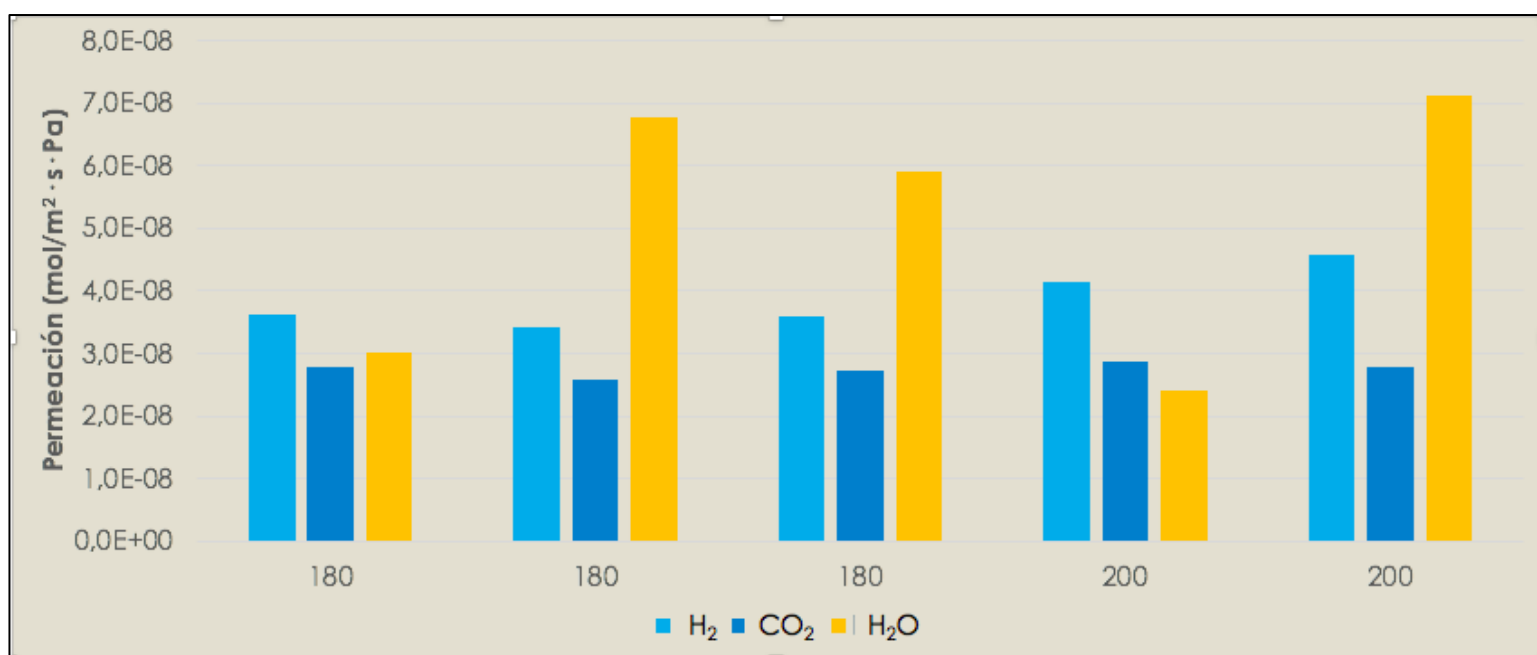


## 2. Silicona 25% - Zeolita-A 20% con velocidad baja de la bomba de dip-coating

**Tabla 2.1.**

<u>PERMEACIÓN (mol/m<sup>2</sup>·s·Pa)</u>	180°C	180°C	180°C	200°C	200°C
H <sub>2</sub>	3,6E-08	3,4E-08	3,6E-08	4,1E-08	4,6E-08
CO <sub>2</sub>	2,8E-08	2,6E-08	2,7E-08	2,9E-08	2,8E-08
H <sub>2</sub> O	3,0E-08	6,8E-08	5,9E-08	2,4E-08	7,1E-08

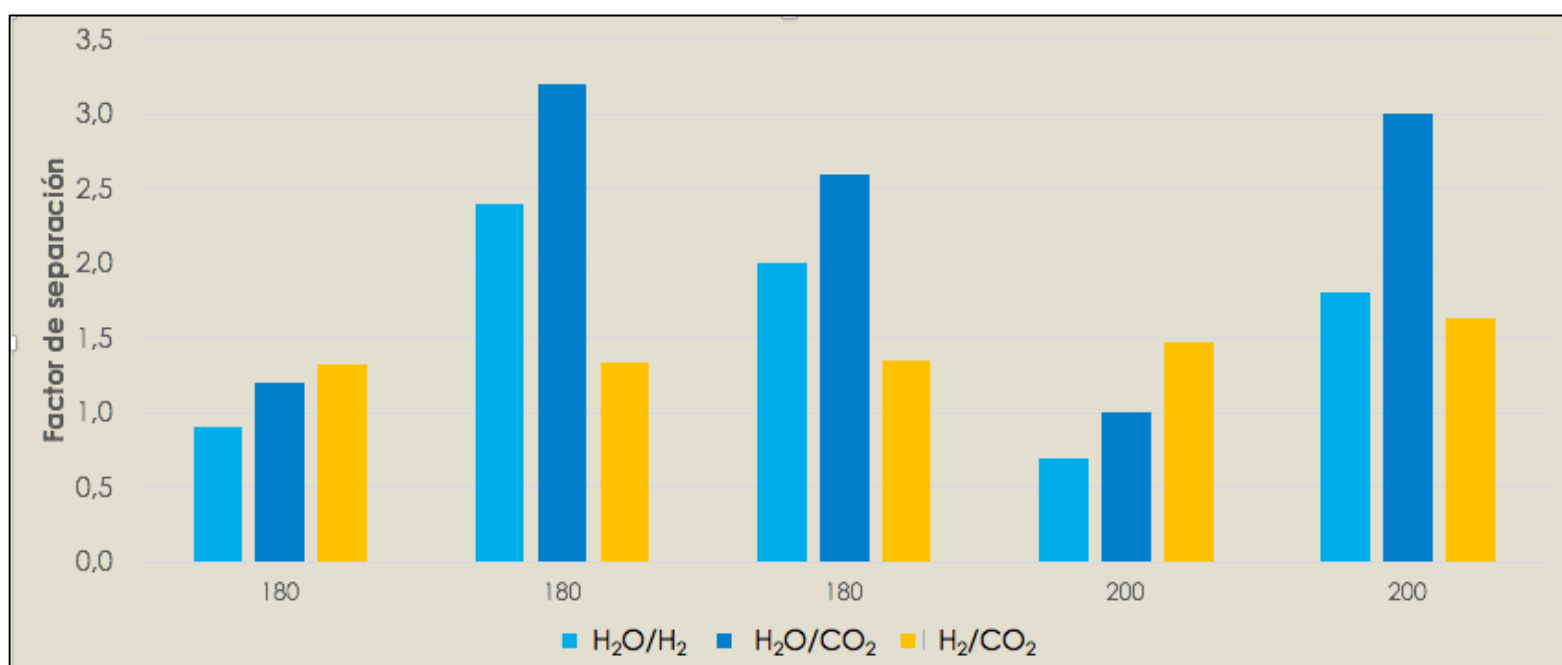
**Gráfica 2.1.**



**Tabla 2.2.**

<u>FACTOR SEPARACION</u>	<b>180°C</b>	<b>180°C</b>	<b>180°C</b>	<b>200°C</b>	<b>200°C</b>
$H_2O/H_2$	0,9	2,40	2,00	0,70	1,80
$H_2O/CO_2$	1,2	3,20	2,60	1,00	3,00
$H_2/CO_2$	1,32	1,33	1,35	1,47	1,63

**Gráfica 2.2.**

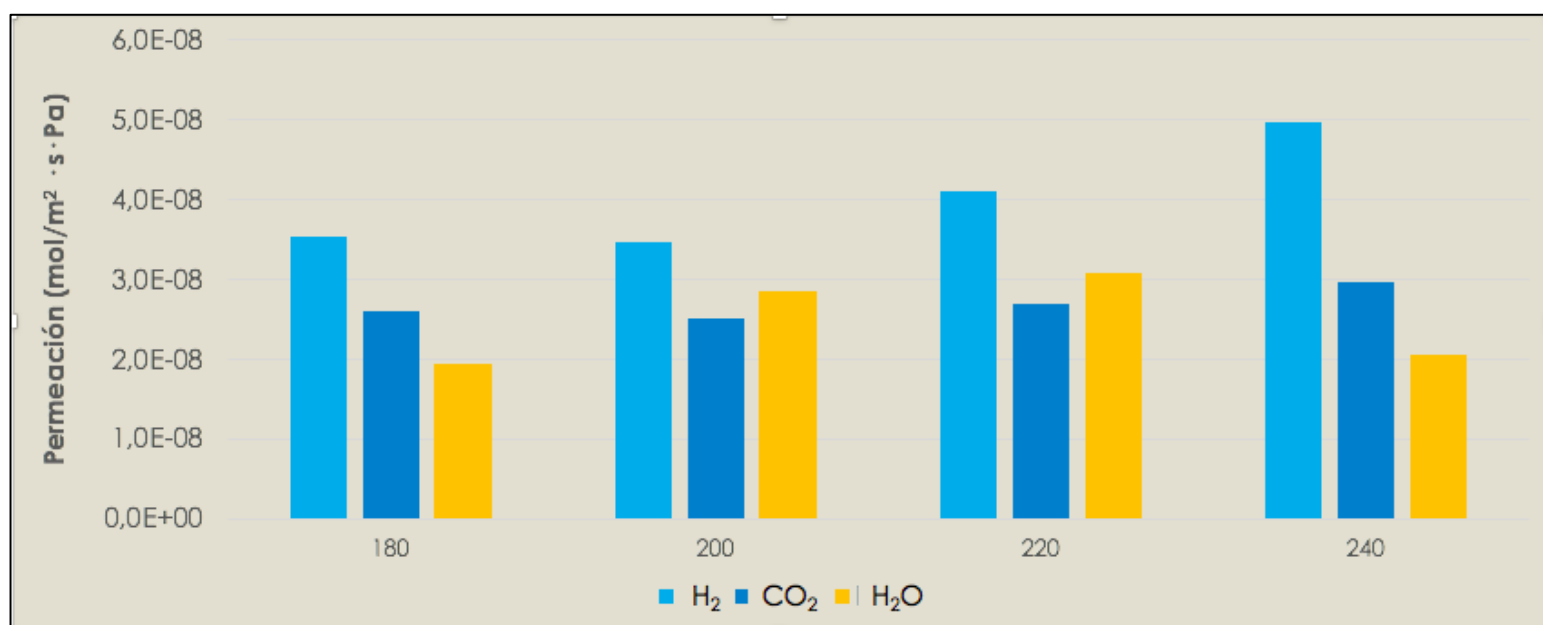


**3. Silicona 25% - Zeolita-A 20% con una baja velocidad de la bomba de dip-coating**  
(réplica de la anterior)

**Tabla 3.1.**

<u>PERMEACIÓN</u> (mol/s·m <sup>2</sup> ·Pa)	180°C	200°C	220°C	240°C
H <sub>2</sub>	3,5E-08	3,5E-08	4,1E-08	5,0E-08
CO <sub>2</sub>	2,6E-08	2,5E-08	2,7E-08	3,0E-08
H <sub>2</sub> O	1,9E-08	2,9E-08	3,1E-08	2,1E-08

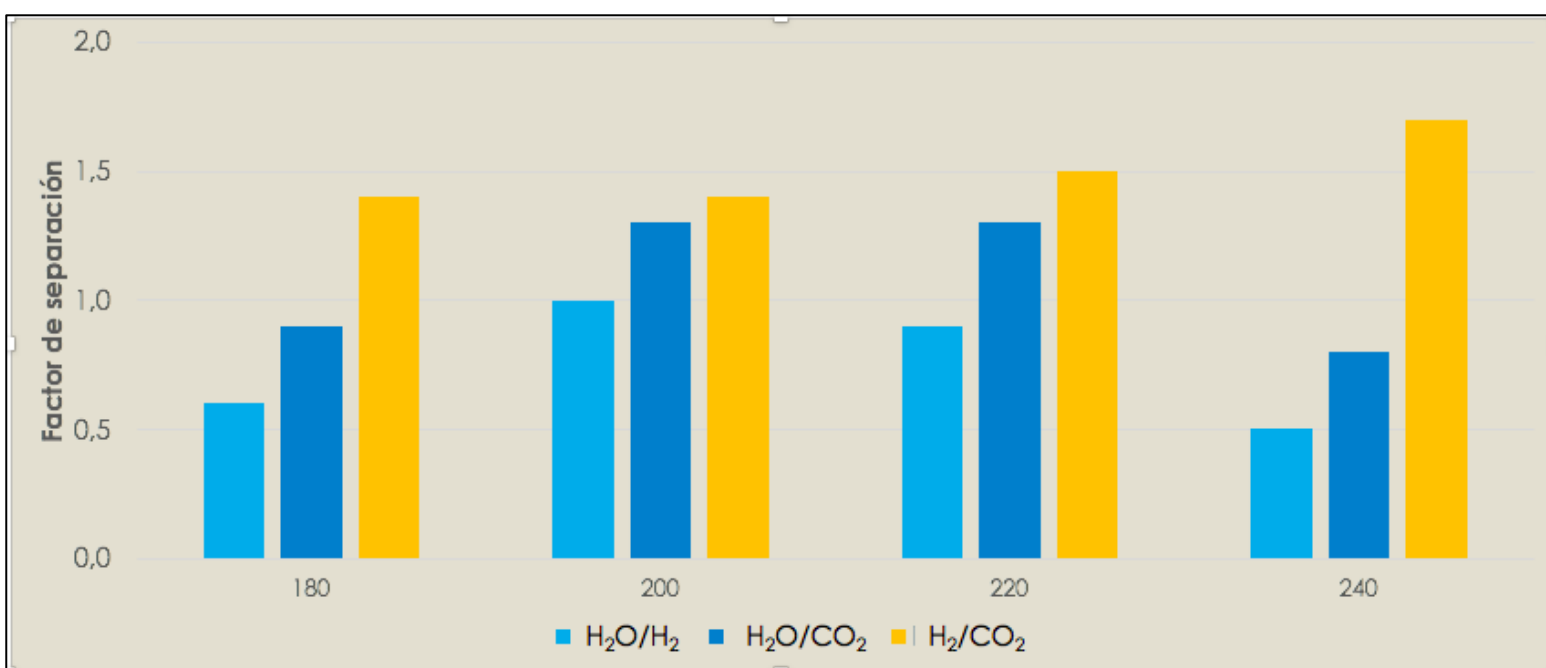
**Gráfica 3.1.**



**Tabla 3.2.**

<u>FACTORES DE SEPARACIÓN</u>	<b>180°C</b>	<b>200°C</b>	<b>220°C</b>	<b>240°C</b>
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$	0,6	1,0	0,9	0,5
$\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$	0,9	1,3	1,3	0,8
$\text{H}_2/\text{CO}_2$	1,4	1,4	1,5	1,7

**Gráfica 3.2.**

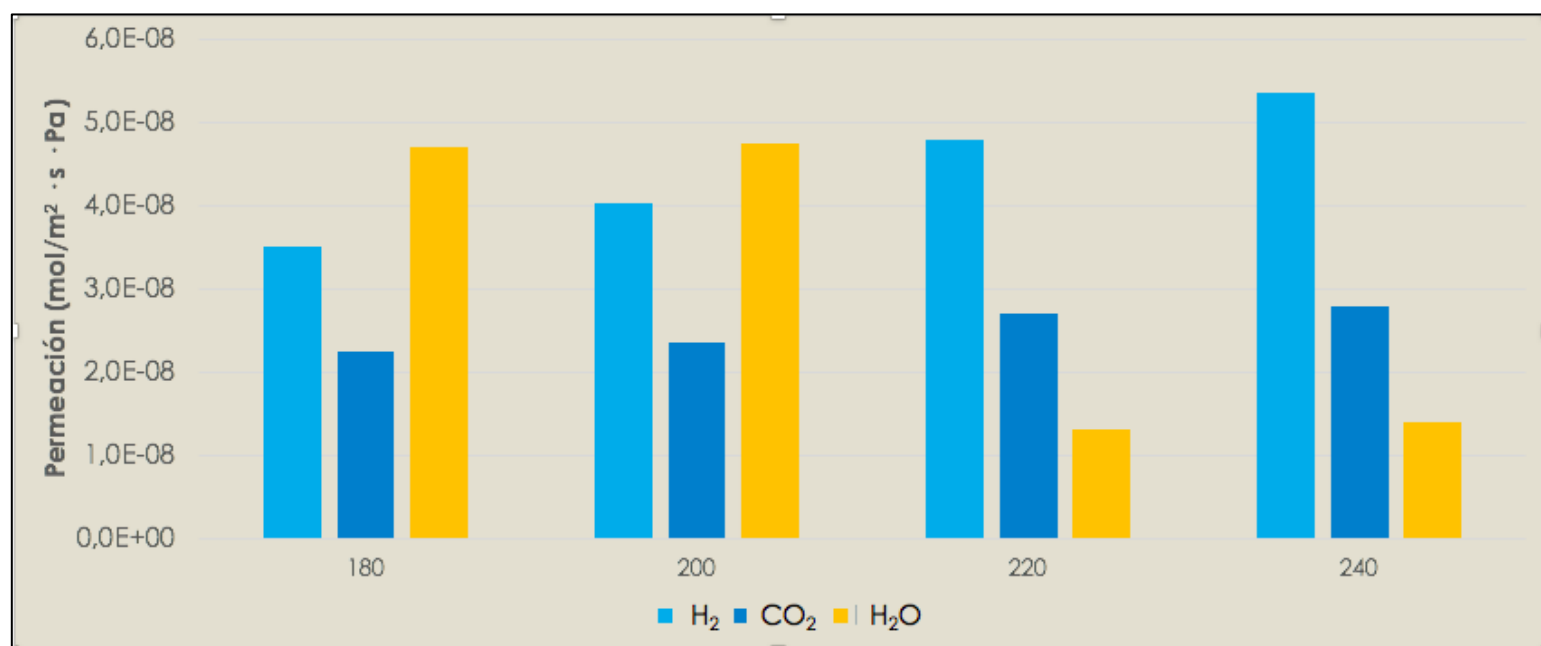


#### 4. Silicona 25% - Zeolita-A 20% con velocidad alta de la bomba de dip-coating

**Tabla 4.1.**

<u>PERMEACIÓN</u> (mol/m <sup>2</sup> · s · Pa)	180°C	200°C	220°C	240°C
H <sub>2</sub>	3,5E-08	4,0E-08	4,8E-08	5,3E-08
CO <sub>2</sub>	2,3E-08	2,4E-08	2,7E-08	2,8E-08
H <sub>2</sub> O	4,7E-08	4,7E-08	1,3E-08	1,40E-08

**Gráfica 4.1.**



**Tabla 4.2.**

<u>FACTORES DE SEPARACIÓN</u>	<b>180°C</b>	<b>200°C</b>	<b>220°C</b>	<b>240°C</b>
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$	1,6	1,5	0,3	0,3
$\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$	2,6	2,5	0,6	0,6
$\text{H}_2/\text{CO}_2$	1,6	1,7	1,8	1,9

**Gráfica 4.2.**

